

졸-겔 매트릭스 속에서의 아크리딘의 분광학적 연구

申恩炯·金 健

고려대학교 화학과

(1996. 9. 8 접수)

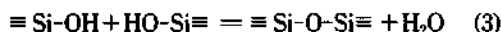
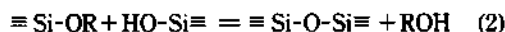
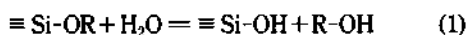
The Spectroscopic Study of Acridine in Sol-gel Matrix

Eun A Shin and Keon Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received September 8, 1996)

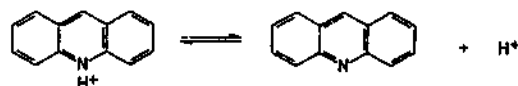
실리케이트나 알루미늄실리케이트와 같은 무기 글라스는 졸-겔 방법에 의해 실온에서 알콕사이드 선구물질의 가수분해반응과 축합반응으로 만들어질 수 있다.¹ 실리콘 알콕사이드의 졸-겔 과정은 새 가지 반응으로 표현할 수 있다.²



이는 낮은 온도에서 가능한 과정이므로 열안정성이 낮은 유기분자들과 생체분자들이 무기 글라스 속에 손상되지 않은 채로 갇혀질 수 있다.³ 갇혀져 있는 분자들이 그들의 광학적 성질을 그대로 가지고 있다는 것을 보여주는 최근 연구들이 많이 있다.⁴ 졸-겔 매트릭스가 다공성을 나타내므로 이 매트릭스가 다른 환경에 노출되었을 때 겔-글라스에 갇혀있는 분자들은 용액과 기체상에서 다른 화학종들과 반응할 수 있다. 이러한 반응의 실험적인 증거는 알루미늄실리케이트와 실리케이트 다공성 건조 겔 속에서 이루어졌다.⁵ 또한, 다공성으로 인하여 글라스 안으로 그리고 밖으로 작은 분자들이 운송될 수 있으므로 pH 지시체가 글라스 속에 갇혀있을 때 양성자와 결합되어 글라스의 색깔이 변하는 연구는 보고된 바 있다.⁶ 최근에, 광화학 센서는 생의학 응용과 환경 응용에 대한 가능성이 크므로 연구대상으로 관심을 끌고 있다. 이러한 많은 센서들은 화학 환경 즉 pH 또는 분석물 농도의 변화에 대하여 염료의 흡광과

형광의 변화로 감응한다.^{7,8}

본 논문에서는 테트라메톡시실란(tetramethoxysilane, 이후로는 TMOS로 약함)으로부터 만들어진 졸-겔 매트릭스 속에 아크리딘을 도핑시켜서 아크리딘의 물성변화를 알아보려고 하였다. 아크리딘은 묽은 염산 수용액에서 금속의 부식 억제제로써 작용하고, 또한, 이 물질의 유도체들은 남보라색에서 오렌지색 영역까지 다양한 형광을 띠는 물질들이며 유전자인 DNA와 반응을 하므로 형광을 연구하는 학자들이나 DNA를 연구하는 학자들에게 널리 이용되고 있는 물질이다.^{9,10} 또한, 아크리딘은 비교적 고온에서 안정하고 pH에 따라 uv-vis 스펙트럼이 변하므로, 고온에서 pH 지시약으로 사용할 수 있는 물질을 찾고자 하는 지화학자들에게는 유용한 물질이다.¹¹



그러나, 아크리딘은 200°C 정도의 고온 수용액에서 아크리돈으로 분해하기 때문에 그 이상의 온도에서는 지시제로 사용할 수 없다는 단점이 있다.¹² 졸-겔 글라스 속에 있는 아크리딘은 수용액보다는 안정하리라 판단되어, 아크리딘을 졸-겔 글라스 속에 도핑시킨 다음 지시제로서의 가능성을 알아보았다.

실 험

시 약. TMOS는 TCI사 제품 EP급을, 용매인

메탄올은 Carlo erba사 제품 분석용, 그리고 촉매인 염산은 Wako 제품 1급을 사용하였다. 증류수는 1차 증류수를 사용하였고, 지시약인 아크리딘은 99%짜리 Aldrich사 제품, 그리고 시중에 판매되고 있는 두께 1 mm의 광학현미경 슬라이드를 사용하였다.

아크리딘을 도핑시킨 졸-겔 필름 만드는 방법.

아크리딘을 도핑시킨 졸-겔 필름은 표준 광학 현미경 슬라이드 위에 만들어졌다. 먼저 슬라이드 표면을 깨끗하게 해주기 위하여 D. Avnir 등의 방법을 사용하였다.⁴

슬라이드를 세척제로 씻은 다음 H_2SO_4 와 H_2O_2 혼합 용액 속에 24시간 동안 방치한 다음 증류수에 세척하여 말린 후 데시케이터 속에 보관하였다. 아크리딘을 도핑시킨 졸-겔 필름을 만들기 위한 시료 용액은 다음과 같다. 100 mL 부피 플라스크에 14.7 mL의 TMOS를 넣어준 후 메탄올을 사용하여 1 M의 TMOS용액을 만들었다. 1 M TMOS용액 100 mL에 증류수의 볼수가 TMOS볼수의 4배가 되는 양을 정량하여 첨가한 후 10분간 저어주었다. 염산으로 용액의 pH가 3이 되도록 만든 다음 일정한 시간이 지날 때까지 상온에서 보관하였다. 앞에서 만든 1 M 실리콘에이트 졸 10 mL에 지시약인 아크리딘을 0.05 g 첨가하였다. 아크리딘을 도핑시킨 졸-겔 필름은 위에서 만든 시료용액을 세척한 슬라이드 위에 스핀 코팅하여 만들었다. 2.5×2.5 cm 크기의 슬라이드를 스핀 코터 위에 고정시킨 후, 3000 rpm에서 0.2 μ m 막 펠터로 걸러준 용액을 주사기를 사용하여 슬라이드 위에 떨어뜨려 준 다음 10초 동안 두었다. 스핀 코팅한 슬라이드는 박스형 전기로를 사용하여 150 $^{\circ}$ C로 온도를 올려준 다음 10분간 열처리하였다.

기 기. 300 nm에서 460 nm까지의 흡수 스펙트럼은 Hewlett-packard HP8452A uv-vis 분광기를 사용하여 측정하였고, pH측정시 DMS DP-880 pH 측정기를 사용하였다.

결과 및 고찰

광학 pH 지시제인 아크리딘 분자가 실리카 산화물로 이루어진 공동의 표면에 흡착된 것이 아니라 실리카 매트릭스 속에 갇혀 있는 형태로 존재하고 있어야만 외부환경으로부터 분리되어 안정해질 수

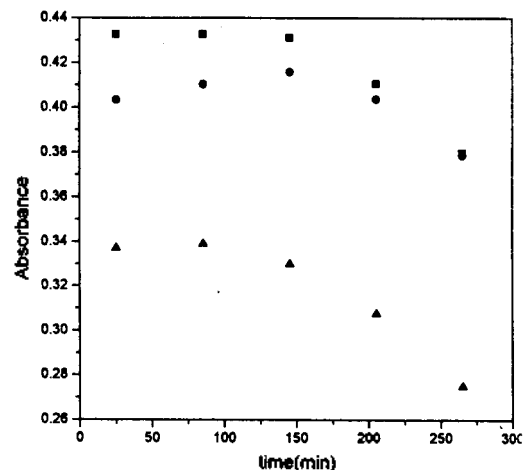


Fig. 1. Time-dependent absorbance changes of acridine-doped sol-gel coating film at pH=2(■), at pH=7(●), at pH=10(▲).

있다. 실리카 매트릭스가 외부환경과 접촉하고 있을 때 아크리딘의 안정성을 관찰하기 위하여 pH가 2, 7, 그리고 10인 용액 속에 스핀 코팅한 슬라이드를 담은 다음 시간에 따라 uv-vis 스펙트럼을 얻었다. 결과는 Fig. 1에 나타내었다. pH가 2인 용액에 스핀 코팅한 슬라이드를 담가두었을 때 25분이 지난 후 아크리딘의 산성형태의 uv-vis 스펙트럼을 얻었고, pH가 10인 용액에서는 아크리딘의 염기성 형태의 uv-vis 스펙트럼을 얻었다. Fig. 1을 보면 pH가 2 그리고 10인 수용액에서는 85분, 145분이 지난 뒤 얻은 스펙트럼의 흡광도가 25분이 지난 후 얻은 스펙트럼의 흡광도와 비교해 보았을 때 거의 변하지 않았다. 그리고 205분이 지난 후 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼을 보면 흡광도가 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로 145분과 205분 사이에 아크리딘이 실리카 매트릭스로부터 분리되어 나온다는 사실을 알 수 있었다. pH가 7인 용액에 스핀 코팅한 슬라이드를 담가두었을 경우에는 25분이 경과한 후 완전한 산성형태도 아니고, 완전한 염기성 형태도 아닌 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼을 얻었다. 또, 85분, 145분, 그리고 205분이 지났을 경우에는 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼의 흡광도가 전혀 변하지 않았고, 265분이 경과한 후에야 아크리딘이 녹아 나왔다.

Severin-Vantilt 등은¹³ 졸-겔 방법을 이용하여 낮은 온도에서 광학적 성질을 가지고 있는 여러 가지

유기화합물을 실리카 매트릭스 속에 도핑시켰다. 도핑된 유기화합물들이 실리카 졸-겔 매트릭스 속에 안정하게 존재하여 두 가지 용매, 즉, 물과 메탄올에 담가두었을 때 새어나오지 않으려면 코팅용액에서 유기화합물과 SiO₂의 몰비를 고려해 주어야 한다. 우리가 사용한 코팅용액은 Severin-Vantilt 등이 주장했던 안정한 몰비인 아크리딘 3×10⁻⁴몰과 SiO₂ 0.01몰의 비율을 갖는다. 이러한 코팅 용액을 사용하여 스핀 코팅한 졸-겔 필름은 여러 가지 다른 pH용액에서 3시간 동안 사용가능하다는 사실을 알 수 있었고, 증성용액에서 보다 안정하다는 결과를 얻었다. 졸-겔 과정에 의해 만들어진 매트릭스 속에서의 아크리딘의 안정성은 실리카이트 졸의 처리 시간을 길게 하고, 열처리 온도를 높여줌으로써 더 좋은 결과를 얻어낼 수 있을 것으로 보인다. 아크리딘을 수용액에서 pH지시제로 사용가능한 이유는 반응자리에 양성자가 붙어있는 산성형태와 양성자가 떨어져 나간 염기성 형태의 특성 uv-vis 스펙트럼을 나타내기 때문이다. Fig. 2의 (a) 그림은 아크리딘의 산성 형태의 uv-vis 스펙트럼이고, (b) 그림은 아크리딘의 염기성 형태의 uv-vis 스펙트럼이다. 아크리

딘의 2.5×10⁻⁵ M 용액에 pH를 1.91과 10.82로 만들어 준 다음 온도를 175 °C까지 올려주면서 얻은 결과이다.

수용액에서 존재하는 아크리딘처럼 아크리딘을 도핑시킨 졸-겔 필름도 수용액의 pH에 따라 아크리딘의 특성 uv-vis 스펙트럼을 나타내는 지 알아 보기 위하여 pH를 달리하여 만든 수용액에 10분 동안 담근 다음 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. pH가 2일 경우에는 고온수용액에서 존재하는 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼과 비슷한 형태를 나타내고 있으며, pH가 12일 경우에도 같은 결과를 얻었다. 390 nm에서 460 nm 사이에서 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼을 보면, pH가 2에서 pH가 12로 증가할 때 산성 형태에서 완전하지는 않지만 염기성 형태로 변화하는 것을 보았다. pH가 증가함에 따라 아크리딘의 uv-vis 스펙트럼의 변화는 실리카 매트릭스의 공동을 통하여 양성자가 이동하여 아크리딘의 반응자리에 붙었다 떨어졌다 한다는 사실을 입증해준다.¹⁴ 그러나, 졸-겔 글라스 속에 있는 아크리딘이 수용액에서 존재하는 아크리딘처럼 완전한 uv-vis 스펙트럼의 변화를 보여주지 않는 이유는 아크리딘을 둘러싸고 있는 실리카 산화물의 형태들이 다르기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 서로 다른 주위환경으로 인해 졸-겔 글라스 속에 있는 아크리딘이 수용액의 pH에 따라 반응성이 달라져 불완전한 스펙트럼 변화를 나타내는 것으로 보인다.

반응시간은 졸-겔 글라스를 통해 아크리딘 분자

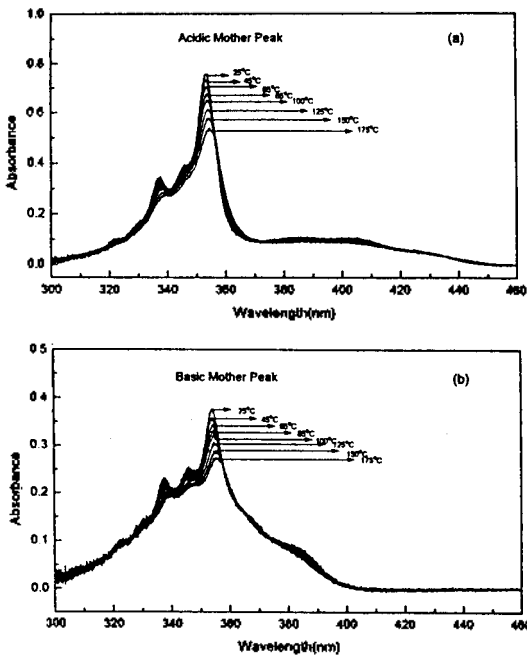


Fig. 2. The uv-vis spectra of acridine in acidic(pH = 1.91(a)) and basic(pH = 10.82) solutions.

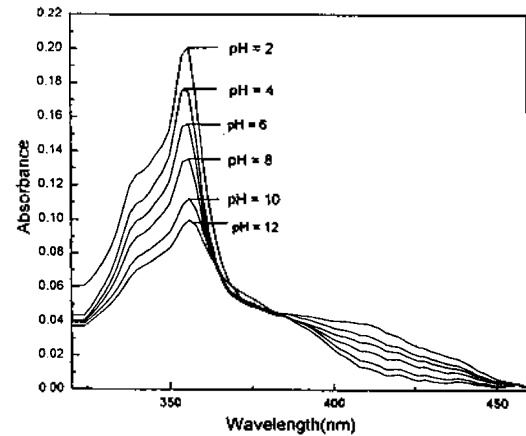


Fig. 3. The uv-vis spectra of acridine-doped sol-gel film at different pH.

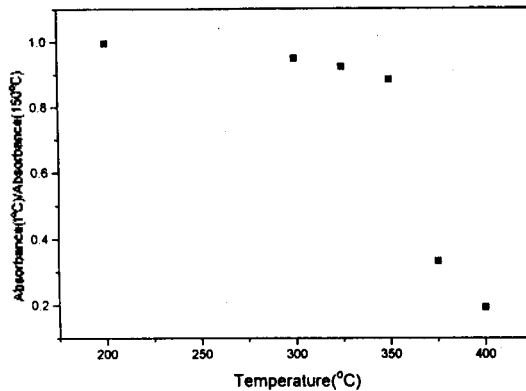


Fig. 4. Absorption changes of acridine-doped sol-gel coating film at different heat treatment temperature.

로의 양성자의 이동에 의해 영향을 받는다. pH에 따라 졸-겔 코팅 필름의 반응 시간은 10분 정도이며, 다른 염료를 도핑시킨 얇은 필름에 비해 반응시간이 길다.¹⁵ 아크리딘을 도핑시킨 졸-겔 코팅 필름의 두께는 1 μm 이하이므로 반응시간을 줄이기 위해 코팅두께를 조절하기는 어려움이 따른다. 아크리딘을 도핑시킨 졸-겔 필름을 고온에서 pH 지시제로 사용하려면 열에 대한 안정성을 알아야 한다. Fig. 4는 온도에 따른 아크리딘의 분해정도를 나타낸 것이다. 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리한 필름의 356 nm에서의 흡광도를 기준으로 하여, 200 $^{\circ}\text{C}$ 부터 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리한 필름의 356 nm에서의 흡광도 감소정도를 알아봄으로써 졸-겔 필름 속에 있는 아크리딘의 온도에 따른 안정성을 알 수 있었다. 졸-겔 필름 속에서의 아크리딘은 350 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 열에 대해 비교적 안정하였지만, 350 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서는 불안정하다는 결과를 얻었다.

결론적으로 졸-겔 매트릭스 속에서의 아크리딘은 pH에 따라서 uv-vis 스펙트럼이 변하며, 비교적 고온까지도 잘 견딘다. 그러나, 반응시간이 상대적으로 느리며 졸-겔 필름자체가 불안정하기 때문에 아직은 완전한 pH지시제로 사용하기에는 적합하지 않았다. 아마도 이러한 단점은 필름이 1 μm 정도로 너무 얇기 때문일 수도 있기 때문에, 후막(1 mm 정도)을 사용하면 개선될 수도 있으리라고 생각한다. 현재 mono-

lith를 사용한 연구가 진행중이다.

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-95-3407) 및 한국과학재단(94-14 00-09-01-3)의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Brinker, C. J.; Scherer, G. *Sol-Gel Science*.
2. Gadalla, A. M.; Yun, S. J. *J. Non-Cryst. Solids*. **1992**, *143*, 121.
3. Mckiernan, J.; Simoni, E.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1006.
4. Avnir, D.; Kaufman, V. R.; Reissfeld, R. *J. Non-Cryst. Solids*. **1985**, *74*, 395.
5. Pouxviel, J. C.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 213.
6. Zusman, R.; Rottman, C.; Ottolenghi, M.; Avnir, D. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *122*, 107.
7. Rottman, C.; Ottolenghi, M.; Zusman, R.; Lev, O.; Smith, M.; Gong, G.; Kagan, M. L.; Avnir, D. *Mater. Lett.* **1992**, *13*, 293.
8. Kraus, S. C.; Czolk, R.; Reichert, J.; Ache, H. *Sens. Actuators B* **1993**, *15-16*, 199.
9. Kuznetsov, V. V.; Klimenko, E. V. *Proizvod. Pirazolona Anal Reagenty, Metody. Fiz. Khim. Anal.*, **1976**, *48*; through Chem. Abstracts. 1978; Vol. 88, p 586.
10. Kalinowski, M. K.; Chrzonowski, A. *Pol. J. Chem.* **1982**, *56*, 1195.; through. *Chem. Abstracts* **1984**, *100*, 490.
11. Acheson, R. M. *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 3rd.; 1960; pp 332~335.
12. Lee, J. G.; Kim K.; Cho, B. R.; Kim, S. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, *36*, 466.
13. Severin-Vantilt, M. M. E.; Oomen, E. W. J. L. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *159*, 38.
14. Zink, J. I.; Dunn, B. S. *The Ceramic Society of Japan* **1991**, *90(10)*, 878.
15. Takahashi, Y. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 1594.